Untersuchungen über die Reaktionen einfacher Carbonsäuren und deren Derivate zum Teil unter Verwendung von Deuterium als Indikator

---

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Wolfgang Schoenauer
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1938

Untersuchungen über die Reaktionen einfacher Carbonsäuren und deren Derivate zum Teil unter Verwendung von Deuterium als Indikator

---

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Wolfgang Schoenauer
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1938

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Erlenmeyer* und Dr. *Fr. Fichter.*

Basel, den 3. März 1938.

Prof. Dr. *M. Reinhard,*
Dekan.

Herrn *Wolfgang Schoenauer* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 3. März 1938 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Untersuchungen über die Reaktionen einfacher Carbonsäuren und deren Derivate zum Teil unter Verwendung von Deuterium als Indikator

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta,
Volumen XIX, Fasciculus Secundus und Sextus (1936),
Volumen XX, Fasciculus Secundus, Quartus und Quintus (1937).

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546711_0060

Synthese der trans-trans-Muconsäure aus Fumarsäure.

Von *F. Fichter* und seinen Schülern wurde die Zerfallsreaktion von Diacyl-peroxyden systematisch untersucht[1]), wobei sich in verschiedenen Fällen zeigte, dass die thermische Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Peroxyden auch bei denjenigen Säuren durchführbar ist, bei denen die *Kolbe*'sche elektrochemische Synthese nicht gelingt.

Zu den Säuren, die bei der Elektrolyse keine *Kolbe*'sche Reaktion zeigen, gehört auch eine Reihe von ungesättigten aliphatischen Säuren. *F. Fichter* und *Th. Holbro*[2]), die dieses Problem experimentell verfolgt haben, konnten zeigen, dass nicht nur α,β, sondern auch β,γ-ungesättigte Säuren die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese nicht geben. Erst bei der Elektrolyse der γ,δ-Hexensäure konnten *Fichter* und *Holbro* Dekadien-(2,8) als entsprechenden Kohlenwasserstoff gewinnen.

Über synthetische Versuche mit α,β-ungesättigten Estersäuren, bei denen keine *Kolbe*'sche Reaktion eintrat, haben *A. Crum Brown* und *J. Walker*[3]) und in neuerer Zeit *P. Karrer* und *M. Stoll*[4]) berichtet. Da nun gerade die *Kolbe*'sche Synthese mit ungesättigten Estersäuren ein gewisses Interesse[5]) bot, schien es wünschenswert, zu untersuchen, ob sich mit diesen Verbindungen die *Fichter*'sche Synthese über ein Peroxyd nach der folgenden Gleichung durchführen lässt:

$$\begin{matrix} \text{ROOC·CH:CH·COO} \\ \text{ROOC·CH:CH·COO} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \text{ROOC·CH:CH} \\ | \\ \text{ROOC·CH:CH} \end{matrix} + 2\,CO_2$$

Ausgehend von Fumarsäure-monomethylester gewannen wir für diese Versuche über das Säurechlorid das Di-fumarsäure-methylester-peroxyd. Die thermische Zersetzung des krystallisierten Peroxyds vom Smp. 129° wurde in einer geschlossenen mit Zinn ausgekleideten Metallbombe ausgeführt.

In Vorversuchen wurden die bei der Zersetzung gebildeten gasförmigen Reaktionsprodukte einer Gasanalyse unterworfen. In einem Versuch, bei dem die Zersetzung in einer Stickstoffatmosphäre erfolgte, wurden aus 1 Mol Peroxyd 1,83 Mol Kohlendioxyd und 0,278 Mol Acetylen erhalten. In einem andern Versuch, bei dem

[1]) Zusammenfassender Bericht siehe Bl. [5] **1**, 1585 (1934), sodann besonders: Helv. **1**, 146 (1918); **6**, 329 (1923); **8**, 149, 651 (1925); **9**, 279 (1926); **10**, 869 (1927); **12**, 1152 (1929); **14**, 857 (1931); **15**, 1304 (1932); **16**, 1154 (1933); **18**, 238, 445 (1935).

[2]) Helv. **20**, 333 (1937). [3]) A. **274**, 66 (1893). [4]) Helv. **14**, 1189 (1931).

[5]) Über die Darstellung von Polyen-dicarbonsäuren aus Monocarbonsäuren siehe *R. Kuhn* und *Ch. Grundmann*, B. **69**, 1757 (1936); *R. Kuhn, F. Köhler* und *L. Kohler*, Z. physiol. Ch. **247**, 197 (1937); *Ch. Grundmann*, B. **70**, 1148 (1937).

die Reaktion im Vakuum vorgenommen wurde, konnten auf 1 Mol Peroxyd bezogen 2,4 Mol Kohlendioxyd und 0,99 Mol Acetylen ermittelt werden.

Aus einer Reihe von Zersetzungen in der Art des ersten Vorversuches wurden die nicht gasförmigen Zersetzungsrückstände gesammelt. Nach einigen Tagen schieden sich aus der zähen Flüssigkeit Krystalle einer neutralen Verbindung ab, die durch Filtration gewonnen wurden. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol unter Zusatz von wenig Tierkohle konnten schöne weisse Krystalle erhalten werden. Die Verbindung liess sich durch ihren Schmelzpunkt von 158° und durch Elementaranalyse als trans-trans-Muconsäure-dimethylester[1]) charakterisieren. Die weitere Aufarbeitung des Rückstandes ergab noch kleinere Mengen von Fumarsäure-monomethylester und nach vollständiger Verseifung noch weitere Mengen von Muconsäure.

Das Ergebnis der Gasanalysen und die Isolierung des Muconsäure-dimethylesters zeigen, dass unter den gewählten Bedingungen die Zersetzung im wesentlichen nach der angegebenen Gleichung verläuft. Daneben findet noch eine tiefergreifende Reaktion statt, bei der Acetylen gebildet wird.

Experimenteller Teil.

Fumarsäure-monomethylester-chlorid wurde zuerst nach den Angaben von *R. E. Lutz*[2]) aus Fumarsäure über das Fumarsäurechlorid gewonnen. Später fanden wir, dass man diese Verbindung in besseren Ausbeuten erhält, wenn man zuerst Fumarsäure in den Fumarsäure-monomethylester[3]) überführt und erst dann durch Einwirkung von Thionylchlorid das Esterchlorid herstellt.

44 g Fumarsäure-dimethylester werden in 1500 cm³ Äther gelöst. Auf Zusatz von 156 cm³ einer Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol (20 g NaOH in 260 g CH_3OH) scheidet sich das Natriumsalz des Monomethylesters der Fumarsäure ab. Durch Filtration gewonnen und getrocknet, wird das Salz in wenig Wasser aufgenommen und durch Zusatz von Säure eine gegen Kongo saure Lösung erzielt. Der sich abscheidende Monomethylester der Fumarsäure wird aus heissem Wasser umkrystallisiert. Smp. 143°.

Zur Gewinnung des Monomethylester-fumarsäure-chlorid werden 65 g Monomethylester und 200 cm³ Thionylchlorid auf dem Wasserbad am Rückfluss bis zur vollständigen Lösung der Estersäure erwärmt. Nach der Entfernung von überschüssigem Thionylchlorid destilliert das gebildete Estersäurechlorid der Fumarsäure im Vakuum von 14 mm bei 70—71°, Smp. 16°.

---

[1]) Zur Stereochemie der Muconsäuren siehe *J. Böeseken* und *C. L. M. Kerkhoven*, R. **51**, 964 (1932). [2]) Am. Soc. **52**, 3423 (1930).

[3]) In Anlehnung an eine Vorschrift von *F. Münzel*, Diss., Zürich 1934.

Orientierende Versuche zeigten, dass das Fumarsäure-monomethylester-chlorid, in Aceton gelöst, mit 5-proz. Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Pyridin sich in guter Ausbeute zum Peroxyd umsetzt. Das aus Aceton umkrystallisierte Peroxyd zeigt einen Zersetzungspunkt von 129°. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde jeweils durch Titration des in einer essigsauren Kaliumjodidlösung abgeschiedenen Jods ermittelt.

0,1985 g Peroxyd verbrauchten 15,09 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
0,1642 g Peroxyd verbrauchten 12,25 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$

Dies entspricht einem Gehalt an Peroxyd in den aus verschiedenen Ansätzen gewonnenen Proben von: 98,07; 96,24%.

Die Zersetzung erfolgte in einer im Innern mit Zinn ausgekleideten Bombe aus Phosphorbronze. Das innere Volumen beträgt 32 cm³, ein *Le Rossignol*-Ventil erlaubt es, die bei der Reaktion entstehenden Gase abzulassen. Durch schnelles Erhitzen mit einer Gasflamme lässt sich die Zersetzung bewirken und durch anschliessendes Kühlen der Bombe mit Eiswasser werden Sekundärreaktionen der Zersetzungsprodukte vermieden.

In einem ersten Versuch wurde das gebildete Gas einer qualitativen Analyse unterworfen und neben Kohlendioxyd und geringen Mengen von Sauerstoff mit dem *Jlosvay*[1])-Reagens das Vorhandensein von Acetylen nachgewiesen. Bei den weiteren Versuchen wurden quantitative Gasanalysen vorgenommen, von denen zwei hier angeführt werden.

Die zuerst vorgenommene Zersetzung des Peroxyd in einer evakuierten Bombe ergab ein Gas, dessen Kohlendioxydgehalt nach Absorption in einem Kaliapparat gravimetrisch ermittelt wurde:

2,0388 g Peroxyd gaben 0,8422 g CO_2, dem entsprechen auf 1 Mol Peroxyd 2,4 Mol CO_2.

Zur quantitativen Bestimmung des Acetylens wurde ein aliquoter Teil des von Kohlendioxyd durch eine Kaliumhydroxyd-Lösung und von Sauerstoff durch eine alkalische Pyrogallollösung befreiten Restgases in eine ammoniakalische Silbersalzlösung[2]) eingeleitet, und nach der Überführung des abgeschiedenen Niederschlages in Silberchlorid dieses zur Wägung gebracht.

2,0795 g Peroxyd gaben 194,6 cm³ Restgas.

Von 34,37 cm³ Restgas wurden gebildet 0,4047 g AgCl, entsprechend 31,74 cm³ Acetylen. Demnach wurden aus 1 Mol Peroxyd 0,99 Mol Acetylen gebildet.

Bei einem Zersetzungsversuch in einer Stickstoffatmosphäre gaben 0,6632 g Peroxyd 0,2074 g CO_2 und 20,15 cm³ Acetylen. Unter diesen Bedingungen entstehen also aus 1 Mol Peroxyd 1,834 Mol CO_2 und 0,278 Mol Acetylen.

Zur Aufarbeitung[3]) der in der Bombe verbleibenden nicht gasförmigen Produkte wurden diese bei einer grösseren Reihe von Zersetzungen in Äther aufgenommen und gesammelt. Nach Ent-

[1]) B. **32**, 2697 (1899).

[2]) Siehe *Lunge-Berl*, Chem. techn. Unters. Methoden, 7. Aufl. (1921), Band I, S. 670.

[3]) Über Einzelheiten der Aufarbeitung siehe Diss. *W. Schoenauer*, Basel 1937.

fernung eines kleinen in Äther unlöslichen Teiles wird der Äther verjagt und die resultierende zähe Flüssigkeit in einem Exsikkator im Vakuum aufbewahrt. Im Verlauf mehrerer Tage schieden sich Krystalle ab, die isoliert wurden. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Methanol unter Zusatz von wenig Tierkohle werden weisse Nädelchen erhalten. Der Schmelzpunkt dieses reinen Produktes beträgt 158° entsprechend dem Schmelzpunkt des Muconsäure-dimethylesters, für den *A. v. Bayer* und *H. Rupe*[1]) 154°, *O. Doebner*[2]) 158° und *A. Meyer*[3]) 157° angeben.

4,053 mg Subst. gaben 8,360 mg CO_2 und 2,190 mg H_2O
$C_{10}H_{10}O_8$ Ber. C 56,47 H 5,88%
Gef. „ 56,26 „ 6,04%

Aus der von den Krystallen befreiten zähen Flüssigkeit lässt sich noch in kleinen Mengen eine Verbindung isolieren, die, gereinigt, durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt von 143° sich als Fumarsäure-monomethylester charakterisieren lässt.

Thermische Zersetzung von Di-acyl-peroxyden.

In einer Reihe von früheren Veröffentlichungen[4]) wurden Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus der thermischen Zersetzung von Diacyl-peroxyden mitgeteilt. Im folgenden interessierte uns, ob eine Möglichkeit besteht, durch Wahl der Zersetzungsbedingungen die Ausbeute an den verschiedenen Reaktionsprodukten wesentlich zu verändern.

Die Möglichkeit einer solchen Beeinflussung schien gegeben durch die Untersuchungen von *H. Wieland*[5]), der die Zersetzungsprodukte von Di-benzoyl-peroxyd auf ihren Gehalt an Benzol untersuchte und keine Anzeichen für das Vorhandensein dieses Stoffes erhielt. Wir hatten früher in Arbeiten, die offenbar unbekannt blieben, die Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd eingehend studiert und bei Zersetzungen unter gewöhnlichem Druck in den Reaktionsprodukten stets deutlich Benzol nachweisen können[6]). Die von *Wieland, Schapiro* und *Metzger* angegebenen und von *O. Dobbelstein* ausgeführten Zersetzungen von Di-benzoyl-peroxyd wurden im Hochvakuum vorgenommen[7]). Es schien deshalb nicht ausgeschlossen, dass unter diesen Bedingungen die zu Benzol führende Folgereaktion vermieden werden kann.

Nach Wiederholung und Bestätigung unserer früheren Versuche bei gewöhnlichem Druck nahmen wir daher die Zersetzung gleichfalls in einer geschlossenen Apparatur im Hochvakuum von 0,05—0,1 mm vor. Für die Aufarbeitung wählten wir zwei ver-

[1]) A. **256**, 25 (1889). [2]) B. **35**, 1147 (1902). [3]) M. **22**, 801 (1901).
[4]) *F. Fichter* und *H. Erlenmeyer*, Helv. **9**, 144 (1926); *H. Erlenmeyer*, Helv. **9**, 819 (1926); **10**, 620 (1927).
[5]) A. **513**, 93 (1934). [6]) Helv. **9**, 151 (1926). [7]) loc. cit. S. 98.

schiedene Wege. Bei mehreren Versuchen wurde nach beendeter Zersetzung das Zersetzungsgefäss durch Eintauchen in eine Kohlendioxyd-Aceton-Kältemischung abgekühlt und nach dem Ablassen der durch die Zersetzung gebildeten Gase der Zersetzungsrückstand unter Verwendung einer Kolonne der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Hierbei ging bei vorsichtig geleiteter Destillation in allen Versuchen mit den ersten Anteilen des Wassers eine Flüssigkeit über, die sich schon durch den Geruch als Benzol erkennen liess.

Beim zweiten Verfahren der Aufarbeitung wurde das Zersetzungsgefäss erwärmt, sodass vorhandenes Benzol vollständig in die Gasphase überging. Die Gase wurden im langsamen Strom durch tiefgekühlte U-förmige Vorlagen geleitet; nachgespült wurde mit Stickstoff. Hierbei schied sich gleichfalls ein beim Auftauen nach Benzol riechendes Kondensat ab.

Aus 6,0 g Di-benzoyl-peroxyd wurden erhalten 0,4 g Benzol, was 10,3% der C_6H_5-Gruppen des Peroxyds entspricht. Aus 3,04 g (zweiter Versuch 3,0 g) Di-benzoyl-peroxyd vermischt mit 30 g Sand wurden 0,12 g (0,1 g) Benzol erhalten. Dies entspricht 6,1 (5,2)% der C_6H_5-Gruppen des Peroxyds. Durch Behandeln mit einem Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch wurde aus diesen Kondensaten m-Dinitrobenzol erhalten, Smp. 88°. Die früheren Versuche bei gewöhnlichem Druck hatten aus 12 g Di-benzoyl-peroxyd 1,8 g Benzol ergeben. Ein Vergleich dieser Versuche unter verschiedenen Bedingungen gibt die Antwort auf die eingangs erwähnte Frage.

Da die theoretischen Erörterungen anderer Autoren[1]) über den Reaktionsmechanismus bei thermischen Zersetzungen von Peroxyden z. T. mit unseren Versuchen im Widerspruch stehen, möchten wir an dieser Stelle unsere Auffassungen an Hand unserer Erfahrungen darlegen.

Das von uns unter den verschiedensten normalen Versuchsbedingungen erhaltene Benzol würde nach der Auffassung von *Wieland*, *Schapiro* und *Metzger*[2]) als Beweis für das intermediäre Auftreten von freien Phenylradikalen anzusehen sein. Dazu können wir bemerken, dass wir schon seinerzeit darauf hingewiesen haben, dass Benzol bei höheren Temperaturen sich leicht aus Diphenyl durch Disproportionierung in einem Zweierstoss bildet[3])

$$C_6H_5 \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot C_6H_5 = C_6H_6 + C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$$

eine Reaktion, die sich sehr wohl als Sekundärreaktion des bei der Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd entstandenen Diphenyls abspielen kann und die keineswegs zur Annahme freier Phenylradikale als Reaktionsteilnehmer zwingt.

Nach unserer Auffassung hat sodann das Auftreten von Benzol aus Di-benzoyl-peroxyd seine Parallele im Auftreten von Äthylbenzol aus Di-hydrocinnamoyl-peroxyd, dessen Zersetzung die genannten Autoren[4]) eingehend studiert haben. *Wieland* erklärt das

[1]) *Wieland* und *Rasuwajew*, A. **480**, 157 (1930); *J. Böeseken* und *P. H. Hermans*, A. **519**, 133 (1935).

[2]) A. **513**, 98 (1934). [3]) Helv. **9**, 150 (1926). [4]) loc. cit. S. 99.

Auftreten des Äthylbenzols ohne die Annahme freier Radikale durch folgende Umsetzung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \\ (C_6H_5)_2 \cdot C_4H_7 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Wir möchten aber auch hier glauben, dass eine Disproportionierung des entstandenen Di-phenyl-butans stattfand. Ein Ester, wie ihn die obige Gleichung verlangt, ist unseres Wissens noch bei keiner Zersetzungsreaktion gefunden worden, wohl aber wurde die entsprechende Säure, z. B. als p-Phenyl-benzoesäure isoliert[1]), und ihre Bildung wird von *Gelissen*[2]) und neuerdings von *Böeseken* und *Hermans*[3]) durch folgende Reaktion erklärt:

$$C_6H_5 \cdot COO \cdot OOC \cdot R \longrightarrow R \cdot C_6H_4 \cdot COOH + CO_2$$

Dass der gewünschte Ester der obigen Gleichung im Falle des Di-hydrocinnamoyl-peroxyds nicht in einem der obigen Gleichung entsprechenden Umfang entstand, kann aus der Bilanz der Zersetzungsprodukte, die *Wieland* angibt, entnommen werden. Die entstandenen 0,165 Mol Äthylbenzol würden verlangen 0,495 Mol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2$-Gruppen und 0,165 Mol CO_2 in Form des Esters. In der Bilanz fehlen jedoch nur 0,3 Mol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2$-Gruppen und 0,07 Mol CO_2. Wenn hingegen eine Disproportionierung des Di-phenyl-butans stattgefunden hat, könnten die $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2$-Gruppen des entsprechenden höheren Kohlenwasserstoffs z. T. in den 0,4 Mol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2$-Gruppen, die in der Bilanz als nicht näher untersuchte höhere Kohlenwasserstoffe auftreten, enthalten sein.

Im Gegensatz zur Ansicht von *H. Wieland* und *F. G. Fischer*, die freie Radikale annahmen[4]), lassen sich die vorliegenden Erfahrungen dahingehend zusammenfassen, dass keines der bei thermischen Zersetzungen von Peroxyden auftretenden Produkte zur Annahme eines Reaktionsmechanismus zwingt, bei dem freie Radikale eine Rolle spielen.

Thermische Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd in Gegenwart von Deuterium.

Im folgenden wollen wir nun über die *Fichter*'sche thermische Zersetzungsreaktion von Di-benzoyl-peroxyd in Gegenwart von Deuterium berichten. Die Zersetzung wurde in einer geschlossenen, mit Zinn ausgekleideten Metallbombe vorgenommen. Das Deuterium gewannen wir durch langsames Destillieren von Deuteriumoxyd auf

[1]) B. **58**, 478, 769 (1925). [2]) loc. cit. S. 767. [3]) loc. cit. S. 136.

[4]) A. **446**, 61 (1925). Die Autoren schrieben damals: „.....der Zerfall der Di-acylperoxyde ist, worauf wir nicht näher eingehen wollen, ohne Zweifel die Folge ihrer Dissoziation in freie Acyloxylradikale" und „.....haben am Di-benzoyl-peroxyd gezeigt, dass seine Zerfallsprodukte mit wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln nach Art von Radikalen sich umsetzen."

metallisches Natrium[1]). In die Zersetzungsbombe (Inhalt 32 cm^3) wurden 6,00 g reines Di-benzoyl-peroxyd gegeben und nach dem Evakuieren Deuterium mit Hilfe eines Kompressors bis zu einem Druck von 7 Atm. eingefüllt. Die thermische Zersetzung liess sich durch schnelles Erwärmen mit einer Gasflamme bewirken. Der aus der Bombe entfernte Zersetzungsrückstand wurde einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen und das isolierte Diphenyl zur Reinigung zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Smp. 70°.

Die Isotopenanalyse[2]) des Diphenyls ergab, dass die Verbindung keine messbaren Mengen von Deuterium enthält ($\pm$ 0,01 Atome D). Die thermische Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd und die Synthese von Diphenyl ist demnach von keinem Austausch von Deuterium gegen Wasserstoff begleitet.

Über einen Austausch zwischen Kohlenwasserstoffen und Deuterium haben *N. R. Trenner*, *K. Morikawa*, *W. S. Benedict* und *H. S. Taylor*[3]) eingehende Untersuchungen angestellt, die zeigen, dass insbesondere freie Radikale, wenn sie bei Reaktionen auftreten, über die Absättigung zum gesättigten Kohlenwasserstoff hinaus mit Deuterium austauschen. Der Befund, dass bei der hier beschriebenen thermischen Reaktion kein Austausch stattfindet, bestätigt demnach unsere oben erwähnte Auffassung.

Kolbe'sche elektrochemische Synthese in Deuteriumoxyd.

Die CH_3-Gruppe der Essigsäure bzw. der Acetate erweist sich in Austauschversuchen mit Deuteriumoxyd bei kurzer Versuchsdauer als austauschbeständig[4]).

W. F. K. Wynne-Jones[5]) beobachtete jedoch bei Natriumacetat, in Deuteriumoxyd gelöst, dass im Verlauf längerer Zeiten ein Austausch eintritt. *A. Dadieu* und *W. Engler*[6]) erhielten ebenfalls bei einem Versuch, in dem nach der Gleichung:

$$(CD_3COO)_2Ba + H_2SO_4 = 2\,CD_3COOH + BaSO_4$$

die Säure CD_3COOH gewonnen werden sollte, durch Austausch fast reine CH_3COOH-Säure. Wir selbst haben in Versuchen, über die später noch berichtet werden soll, bei Kaliumacetat, in Deuteriumoxyd gelöst, nach 7 Tagen auf Grund der Isotopenanalyse[7]) des isolierten Kaliumacetats einen Austausch von $t = 0{,}2482$ festgestellt. Alle diese Befunde deuten darauf hin, dass unter gewissen Bedingun-

[1]) *G. Schwarzenbach, A. Epprecht, H. Erlenmeyer,* Helv. **19**, 1295 (1936).

[2]) Für die Ausführung der Isotopenanalysen möchten wir Herrn Dr. *Epprecht* bestens danken.

[3]) *N. R. Trenner, K. Morikawa, H. S. Taylor,* J. chem. Phys. **5**, 203 (1937); *K. Morikawa, W. S. Benedict, H. S. Taylor,* J. chem. Phys. **5**, 212 (1937).

[4]) *K. F. Bonhoeffer,* Z. El. Ch. **40**, 469 (1934).

[5]) Chem. Rev. **17**, 122 (1935).

[6]) Naturwiss. **24**, 318 (1936).

[7]) *H. Erlenmeyer* und *Hans Gärtner,* Helv. **19**, 129 (1936).

gen die Wasserstoff-Atome der CH_3-Gruppe der Essigsäure doch austauschen.

Es erschien uns daher interessant, zu erfahren, ob bei der *Kolbe*'schen elektrochemischen Synthese von Äthan aus Kaliumacetat die Wasserstoffatome des Acetations, des Zwischenproduktes der Synthese oder des Äthans bei Verwendung von Deuteriumoxyd als Lösungsmittel austauschen. Der Reaktionsmechanismus der Synthese lässt sich auf Grund der umfassenden Untersuchungen von *F. Fichter*[1]) und seinen Schülern am besten durch die Annahme einer intermediären Bildung des Di-acetyl-peroxyds verstehen. Die Befunde von *S. Glasstone* und *A. Hickling*[2]) über die *Kolbe*'sche Synthese in Äthylenglycol als Lösungsmittel stützen diese Formulierung des Reaktionsmechanismus aufs beste. Hingegen ist es so gut wie unbekannt, in welchem unmittelbaren Reaktionsmilieu sich die Synthese an der Elektrode vollzieht und wie weit diese Verhältnisse darüber entscheiden, mit welchen Säuren sich die *Kolbe*'sche Synthese ausführen lässt.

Experimenteller Teil.

In Vorversuchen überzeugten wir uns mit Hilfe von Gasanalysen, unter welchen Bedingungen bei der von uns gewählten Apparatur die *Kolbe*'sche Synthese reines Äthan liefert.

In weiteren Versuchen wurden zur Messung die Anodengase getrocknet und mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd von Kohlendioxyd befreit. Das wiederum getrocknete und mit Sauerstoff vermischte Äthangas wurde sodann an glühendem Platin in einer *Drehschmidt*'schen Kapillare verbrannt. Aus den Verbrennungsgasen wurde das entstandene Wasser ausgefroren und das entstandene Kohlendioxyd in einem Absorptionsgefäss mit Kalilauge aufgefangen. Durch Wägung wurden die gebildeten Mengen von Wasser und Kohlendioxyd ermittelt.

Wir fanden in Kontrollversuchen bei einer Elektrolyse von Kaliumacetat in Wasser:

1. 0,2329 g CO_2 0,1425 g H_2O
$CO_2:H_2O$ Ber. 1,630 Gef. 1,634.
2. 0,3169 g CO_2 0,2338 g H_2O
$CO_2:H_2O$ Ber. 1,630 Gef. 1,621.

Für den Versuch in Deuteriumoxyd (99,7 %) wurde das bei der Verbrennung von Äthan gebildete Wasser mit Standardwasser verdünnt und durch Dichtemessung der Deuteriumgehalt in genau der gleichen Weise bestimmt, wie wir es für die Isotopenanalyse angegeben haben.

Wir fanden

0,3190 g CO_2, 0,1946 g H_2O
$CO_2:H_2O$ Ber. 1,630 Gef. 1,639.

[1]) Zusammenfassung siehe Bl. [5] **1**, 1585 (1934).
[2]) Soc. **1936**, 820.

Die 0,1946 g H_2O enthielten auf Grund der Dichtebestimmung 0,000299 g D_2O entsprechend einem $x = 0{,}00831$. Das bedeutet, das verbrannte Äthan hatte die Isotopenformel $C_2H_{5.992}D_{0.008}$. Der Deuteriumgehalt ist demnach sehr gering, und man ersieht aus der Formel, dass es zu einer Bildung von aktiven Wasserstoffatomen während der Äthansynthese nicht gekommen ist. Der geringe Gehalt an Deuterium dürfte dem erwähnten sehr langsamen Austausch der Wasserstoffatome des Acetations entsprechen.

Austauschversuche in Wasser und Deuteriumoxyd.

Bei kurzfristigen Austauschversuchen mit Verbindungen, die Wasserstoff enthalten, lassen sich deutlich zwei Gruppen von Hydriden unterscheiden. Während die eine Gruppe mit der Geschwindigkeit einer Ionenreaktion Wasserstoff gegen Deuterium austauscht, erweist die andere Gruppe unter diesen Bedingungen sich als austauschbeständig.

Die Darstellung der homöopolaren Bindung, insbesondere der Wasserstoffbindung und die moderne Auffassung von Säuren und Basen führt nun zu der Annahme, dass mit diesen Gruppen keine qualitativ verschiedenen Wasserstoffbindungen in den betreffenden Hydriden erfasst sind, sondern, dass zwischen diesen Typen als Grenzen alle Übergänge existieren müssen. Selbst dem Methanwasserstoff und der H_2-Molekel muss eine gewisse Acidität zugeschrieben werden.

Für das Ergebnis eines Austauschversuches wichtig ist einmal die Lage des Austausch-Gleichgewichtes und sodann die Geschwindigkeit, mit der sich dieses Gleichgewicht einstellt. Als bestes Mass für die Reaktionsfähigkeit eines Wasserstoffatoms muss seine Aciditätskonstante bezeichnet werden.

Wir haben im Zusammenhang mit den hier erörterten Fragen auch nochmals die Austauschfähigkeit des Hypophosphit-Ions experimentell geprüft, da die vorhandene Angabe von *H. Erlenmeyer* und *H. Gärtner*[1]) über die Austauschbeständigkeit des KH_2PO_2 bei Versuchen mit 4,3-proz. Deuteriumoxyd als Lösungsmittel gewonnen waren und somit bei einem von 1 erheblich abweichenden Verteilungsquotienten D : H für die P-H-Bindung die damaligen Messungen möglicherweise nicht genügend empfindlich waren, um einen Austausch anzuzeigen. Wir stellten nunmehr, um ganz sicher zu gehen, das Salz $Ba[D_2PO_2]_2$ her und führten mit diesem Austauschversuche in Wasser durch. Hierbei konnten wir den früheren Befund durchaus bestätigen, wonach in neutraler Lösung die an Phosphor gebundenen Wasserstoffatome nicht austauschen.

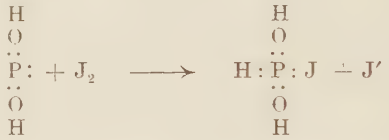
Nach *Schwarzenbach*[2]) besitzt der an Phosphor gebundene Wasserstoff im Hypophosphition eine Aciditätskonstante von ca.

[1]) Helv. **17**, 970 (1934). [2]) Helv. **19**, 1043 (1936).

10^{-15}. In neutraler Lösung ist also die Differenz zwischen p_H und p_K etwa 8 Einheiten, so dass der eben mitgeteilte Befund verständlich erscheint.

Löst man dagegen freie unterphosphorige Säure in Deuteriumoxyd, so erfolgt, wie wir uns in Versuchen überzeugten, ein rascher Austausch aller drei Wasserstoffatome. An Hand der von *Schwarzenbach* angegebenen Aciditätskonstanten kann auch dieses Resultat verstanden werden. Die Aciditätskonstante der P-H-Bindung der freien Säure ist nämlich 10^{-7}, so dass wir uns in einer Lösung der freien Säure mit einem p_H von etwa 0,5 nurmehr etwa 6,5 Einheiten von dieser Konstanten entfernt befinden.

Dieses Bild des Austausches der Wasserstoffatome in der unterphosphorigen Säure passt ausgezeichnet zu dem Verhalten dieser Säure bei der Oxydation durch Jod, wie es kürzlich von *P. Nylén*[1]) beschrieben wurde. Wie der Austausch, so verläuft auch die Oxydation über die Molekel- und Ionensorten mit einem freien Elektronenpaar am Zentralatom.



Die entstehende Jodverbindung unterliegt natürlich nachträglich der Hydrolyse, wobei phosphorige Säure entsteht. Jod reagiert aus diesem Grunde nicht mit Hypophosphit in neutraler Lösung, wohl aber mit freier unterphosphoriger Säure, das ist in saurer Lösung.

Experimenteller Teil.

1. Austauschversuche mit Kaliumsuccinat und Kaliumacetat.

1,00 g bernsteinsaures Kalium werden in 2,00 cm³ D_2O (90-proz.) [p_H = 8,71] gelöst und bleiben während einer Woche bei Zimmertemperatur in Lösung. Hierauf wird nach der Entfernung des Wassers das Kaliumsuccinat krystallisiert gewonnen und im Vakuum getrocknet. Durch zweimaliges rasches Umkrystallisieren aus Wasser werden allfällig eingeschlossene Spuren von D_2O entfernt. 0,6543 g des Salzes kommen zur Isotopenanalyse[2]) und geben a = 0,001262 g D_2O, woraus sich berechnet x = 0,03745 entsprechend einer Formel $C_2H_{3.96}D_{0.01}(COOK)_2$. Berücksichtigt man, dass der Austausch in einem 90-proz. Deuteriumoxyd stattgefunden hat, so ergibt sich die Zahl der ausgetauschten Wasserstoffatome pro Molekel zu t = 0,042.

[1]) Z. anorg. Ch. **230**, 385 (1937).

[2]) *H. Erlenmeyer, H. Gärtner,* Helv. **19**, 129 (1936).

Ein ganz entsprechender Versuch wurde während derselben Zeit mit 1,00 g Kaliumacetat (wasserfrei) in 2,00 cm³ D_2O (90%) ausgeführt. [$p_H = 9{,}40$]. Es kamen 0,3792 g zur Isotopenanalyse und ergaben $a = 0{,}00844$ g D_2O; $x = 0{,}2185$ entsprechend $CH_{2,78}D_{0,22}COOK$. Für t lässt sich der Wert von 0,25 berechnen.

2. Darstellung von $Ba[D_2PO_2]_2$.

Zu 1,5 g Bariumoxyd wurde unter Kühlung 4 cm³ Deuteriumoxyd gegeben. In einer Stickstoffatmosphäre wird diese Lösung von $Ba(OD)_2$ portionsweise mit weissem Phosphor versetzt und bis zum Aufhören der PD_3-Entwicklung erwärmt. Überschüssiges $Ba(OD)_2$ wird in $BaCO_3$ verwandelt und durch Filtration entfernt. Die erhaltene Lösung ergibt beim Eindampfen krystallisiertes Bariumhypophosphit-d_2. Die Krystalle wurden mit trockenem Äther gewaschen.

3. Austauschversuche mit $Ba[D_2PO_2]_2$ in Wasser.

0,0788 g $Ba[D_2PO_2]_2$ werden in einem Destillierkolben mit 10 cm³ Wasser versetzt und nach mehreren Stunden das Wasser durch Destillation im Vakuum zurückgewonnen. Bei der Bestimmung des Deuteriumgehalts nach der Schwimmermethode wurde gefunden, dass keine über die Messgenauigkeit hinausgehende Menge von Deuteriumoxyd in dem Wasser enthalten war. Es werden demnach die früheren Versuche, nach denen das $[D_2PO_2]'$ bzw. $[H_2PO_2]'$ bei kurzfristigen Versuchen nicht austauschen, bestätigt. Zur Kontrolle haben wir das zurückgewonnene $Ba[D_2PO_2]_2$ in doppeltnormaler Schwefelsäure gelöst und mit Kaliumpermanganatlösung zersetzt. Das durch Destillation im Vakuum gewonnene Wasser enthielt $a = 0{,}01153$ g D_2O entsprechend $x = 3{,}97$ Atome D auf $Ba[D_2PO_2]_2$.

4. Austauschversuche mit H_3PO_2 in D_2O.

Die freie Säure wurde aus einer 50-proz. Lösung durch Entfernen des Wassers bei 40° im Vakuum gewonnen. Um letzte Wasserreste wegzunehmen, wurde die krystallisierte Säure sechsmal unter trockenem Äther geschmolzen, geschüttelt und durch Abkühlen wieder zur Krystallisation gebracht. 0,50 g H_3PO_2 werden in einem Destillierkolben in 2,0 cm³ D_2O gelöst. Nach dem Verdampfen des D_2O im Vakuum wird die Säure, wie oben beschrieben, wiederum mit Äther getrocknet. Das bei der anschliessenden Zersetzung von 0,3008 g Säure mit Kaliumpermanganat-Lösung erhaltene Wasser ergab bei der Dichtebestimmung $a = 0{,}09608$ g D_2O; $x = 2{,}176$; $t = 2{,}4$; d. h. einen Austausch der drei H-Atome der Säure H_3PO_2. Die Abweichung des Wertes t von 3 ist durch die Verteilung der mit der Säure eingeführten H-Atome auf Säure und Lösung gegeben.

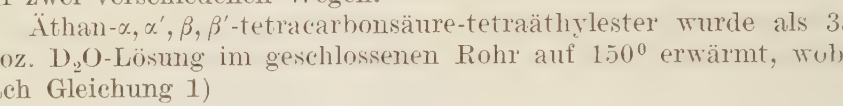
Chemische und biochemische Dehydrierung einer Äthan-α-d, α′-d-dicarbonsäure.

Wir gewannen eine Bernsteinsäure mit zwei symmetrisch in α, α′-Stellung befindlichen Deuteriumatomen

(HOOC·CHD·CHD·COOH)

auf zwei verschiedenen Wegen.

Äthan-α, α′, β, β′-tetracarbonsäure-tetraäthylester wurde als 33-proz. D_2O-Lösung im geschlossenen Rohr auf 150° erwärmt, wobei nach Gleichung 1)



die gewünschte Säure in 90-proz. Ausbeute entsteht.

Als zweite Methode zur Darstellung wählten wir die direkte Deuterierung von Fumarsäurediäthylester, auf welchem Wege inzwischen auch von *M. T. Leffler* und *R. Adams*[1]) die gleiche Säure gewonnen wurde.

Die Isotopenanalyse des Äthan-α-d, α′-d-dicarbonsäure-diäthylesters ergab:

$$0{,}1262\ \text{g} \rightarrow 0{,}014186\ \text{g}\ D_2O;\ x = 1{,}98$$

und entsprechend die Formel:

$$C_2H_{2,02}D_{1,98}(COOC_2H_5)_2$$

Die Isotopenanalyse der Äthan-α-d, α′-d-dicarbonsäure ergab:

$$0{,}0739\ \text{g} \rightarrow 0{,}009407\ \text{g}\ D_2O;\ x = 1{,}52$$

und entsprechend die Formel[2]):

$$C_2H_{2,48}D_{1,52}(COOH)_2$$

Im folgenden wollen wir über Dehydrierungsversuche mit dieser isotopen Bernsteinsäure berichten. Es wurde mit Selendioxyd und sodann mit Succinodehydrase eine Dehydrierung zu Fumarsäure vorgenommen.

1. Dehydrierung des Äthan-α-d, α′-d-dicarbonsäure-diäthylesters mit Selendioxyd.

Die Dehydrierung wurde nach den Angaben von *S. Astin, A. C. C. Newman* und *H. L. Riley*[3]) mit Selendioxyd vorgenommen. 8,7 g Ester wurden mit 11,2 g Selendioxyd auf 170° erwärmt. Nach 11 Stunden wurde der Versuch unterbrochen und der Fumarsäurediäthylester isoliert und durch Destillation gereinigt. Aus dem Ver-

[1]) Am. Soc. **58**, 1551 (1936).

[2]) Den geringeren Gehalt an D gegenüber dem Ester führen wir auf Austauschverluste bei der mit alkoholischer Kalilauge vorgenommenen Verseifung zurück.

[3]) Soc. **1933**, 391.

seifungsprodukt liess sich durch zweimalige Krystallisation aus Wasser eine reine Fumarsäure gewinnen. Die Isotopenanalyse ergab:

$$0{,}1198\ \text{g} \rightarrow 0{,}01066\ \text{g}\ D_2O;\ x = 1{,}04$$

entsprechend der Formel:

$$C_2H_{0,96}D_{1,04}(COOH)_2$$

Fragt man, in welchem Verhältnis bei diesem Dehydrierungsversuch aus den D—C—H-Gruppen H und D abgespalten wurde, so lässt sich auf Grund der Isotopenformeln vom Ausgangsstoff und Endprodukt:

Äthan-α-d, α′-d-dicarbonsäurediäthylester: $C_2H_{2,02}D_{1,98}(COOR)_2$
Fumarsäure: $C_2H_{0,96}D_{1,04}(COOH)_2$

folgendes berechnen.

Wasserstoff des Äthan-α-d, α′-d-dicarbonsäure-esters $= {}^1/_4(H_{2,02}D_{1,98}) = H_{0,505}D_{0,495}$
Dehydrierter Wasserstoff $= {}^1/_2(H_{2,02}D_{1,98} - H_{0,96}D_{1,04}) = H_{0,53}D_{0,47}$

Das Ergebnis besagt, dass im ursprünglichen Äthan-α-d, α′-d-dicarbonsäure-ester in der Kohlenwasserstoffgruppe der Säure ein Atom Wasserstoff die Isotopenformel $H_{0,505}D_{0,495}$ hat. Der bei der Dehydrierung entfernte Wasserstoff hat für ein Atom die Formel $H_{0,53}D_{0,47}$. Aus der Gegenüberstellung der Werte geht hervor, dass bei der Dehydrierungsreaktion die H-Atome in einem nur wenig über die Versuchsgenauigkeit von $\pm 0{,}01$ hinausgehenden Betrag bevorzugt werden.

2. Biochemische Dehydrierung der Äthan-α-d, α′-d-dicarbonsäure mit Methylenblau in Gegenwart von Succinodehydrase.

Zur Gewinnung eines Succinodehydrase-Präparates wurden 400 g zerkleinerter und gewaschener Rindermuskel mit 600 cm³ einer 0,1-m. Na_2HPO_4-Lösung unter Toluolzusatz $^1/_2$ Stunde geschüttelt. Zu diesem Präparat gaben wir 5 g Äthan-α-d, α′-d-dicarbonsäure, als Kaliumsalz in Wasser gelöst. Daraufhin wurde der ganze Ansatz gut evakuiert. Durch einen Tropftrichter wird allmählich — entsprechend der Entfärbung — eine Lösung von Methylenblau zugeführt. Nach 6 Stunden wurde der Versuch unterbrochen. Die Aufarbeitung erfolgte in ähnlicher Weise, wie dies *E. G. Fischer*[1]) angegeben hat. Die resultierenden Ätherauszüge wurden mit Tierkohle gereinigt und im Rückstand durch Titration der Gehalt an Fumarsäure bestimmt. Die Isolierung der Fumarsäure aus dem Säuregemisch erfolgte in Anlehnung an Angaben von *A. Hahn* und *W. Haarmann*[2]). Die gewonnene reine Fumarsäure wurde nochmals aus Wasser umkrystallisiert.

Isotopenanalyse:

$$0{,}0974\ \text{g geben}\ 0{,}005121\ \text{g}\ D_2O;\ x = 0{,}61$$

entsprechend der Formel:

$$C_2H_{1,39}D_{0,61}(COOH)_2$$

[1]) B. **60**, 2257 (1927). [2]) Z. Biologie **87**, 107 (1928).

In der ursprünglichen Äthan-α-d, α′-d-dicarbonsäure von der Formel

$$C_2H_{2,48}D_{1,52}(COOH)_2$$

entspricht in der Kohlenwasserstoffgruppe einem Wasserstoffatom die Isotopenformel:

$$H_{0,62}D_{0,38}$$

Der während des Dehydrierungsversuchs verlorene Wasserstoff lässt sich berechnen:

$$^1/_2(H_{2,48}D_{1,52} - H_{1,39}D_{0,61}) = \text{ein Wasserstoff} = H_{0,545}D_{0,455}$$

Bei symmetrischem Verlust von H und D würde von der Fumarsäure zu erwarten sein die Formel

$$C_2H_{1,24}D_{0,76}(COOH)_2$$

gegenüber der wirklich gefundenen Formel:

$$C_2H_{1,39}D_{0,61}(COOH)_2$$

Es verschwinden also beim Übergang Bernsteinsäure → Fumarsäure 20% mehr D-Atome und entsprechend 20% weniger H-Atome als dem symmetrischen Abbau entspricht. Dass diese Ungleichheit im Verlust von H und D nicht einfach einer spezifischen Dehydrierung entspricht, erfolgt aus der Zusammensetzung der nicht dehydrierten Bernsteinsäure, die nach der Dehydrierung mit der entstandenen Fumarsäure in der Lösung verblieben ist. Sie wurde gleichzeitig mit der Fumarsäure wie angegeben isoliert und durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt[1]). Die Isotopenanalyse ergab:

$$0{,}1212\text{ g} \rightarrow 0{,}011628\text{ g } D_2O\text{: } x = 1{,}14$$

entsprechend der Formel:

$$C_2H_{2,86}D_{1,14}(COOH)_2$$

Das System Bernsteinsäure-Fumarsäure in Gegenwart von Succinodehydrase ist von grossem Interesse, da man annehmen muss, dass es ein von einem Enzym katalysiertes Redoxsystem darstellt. Bernsteinsäure ist an und für sich eine nicht leicht zu oxydierende Säure, wird aber von den verschiedensten Organismen sehr leicht oxydiert, eine Beobachtung, die zu der Entdeckung des sehr spezifisch auf dieses System eingestellten Enzyms geführt hat. Weitere Untersuchungen machten es wahrscheinlich, dass Bernsteinsäure und Fumarsäure in Gegenwart der Succinodehydrase ein echtes reversibles Redoxsystem darstellen. *J. Lehmann*[2]) konnte in Gegenwart von Methylenblau das Potential des Bernsteinsäure-Fumarsäure-Succinodehydrase-Redoxsystems elektrometrisch messen.

[1]) Da die ursprüngliche Säure zwei asymmetrische Kohlenstoffatome aufweist — siehe *Leffer* und [illegible], loc. cit. —, konnte ein asymmetrischer enzymatischer Abbau vermutet werden. Die Restsäure erwies sich jedoch als optisch inaktiv.

[2]) Skandinav. Arch. Physiologie **58**, 173 (1930).

Unsere Messungen, die dartun, dass man ausgehend von einer Bernsteinsäure $C_2H_{2,48}D_{1,52}(COOH)_2$ in Gegenwart von Methylenblau und Succinodehydrase eine Fumarsäure erhält von der Formel $C_2H_{1,39}D_{0,61}(COOH)_2$, die im Gleichgewicht steht mit einer Bernsteinsäure der Formel $C_2H_{2,86}D_{1,14}(COOH)_2$, werden aufs beste durch die Annahme eines solchen echten reversiblen Redoxsystems gedeutet, dessen Besonderheit darin liegt, dass in dem Gleichgewicht:

$$\frac{[\text{Fumarat}] \times [\text{Leukomethylenblau}]}{[\text{Succinat}] \times [\text{Methylenblau}]} = K$$

der Wasserstoff nach dem Übergang Bernsteinsäure → Leukomethylenblau im Leukomethylenblau in einer austauschfähigen Bindung vorliegt. Es wird sich stets die Deuterium-Leukomethylenblauverbindung mit dem in grossem Überschuss vorhandenen H_2O ins Gleichgewicht setzen, wobei Wasserstoff-Methylenblau entsteht, so dass bei der rückläufigen Hydrierung der Fumarsäure zu Bernsteinsäure fast ausschliesslich H-Atome angelagert werden und eine gegenüber dem Ausgangsprodukt „leichtere" Bernsteinsäure entsteht. Bei sehr grosser Geschwindigkeit der Dehydrierungs- und Hydrierungs-Reaktion würden sehr bald die D-Atome auf das Redoxsystem und das Lösungswasser gleichmässig verteilt sein. Der gefundenen Fumarsäure $C_2H_{1,39}D_{0,61}(COOH)_2$ entspricht rechnerisch eine Bernsteinsäure $C_2H_{2,78}D_{1,22}(COOH)_2$, während wir in annähernder Übereinstimmung finden $C_2H_{2,85}D_{1,15}(COOH)_2$.

Die zweite mögliche Annahme, um die vorliegenden Tatsachen zu deuten, würde nach *H. Wieland* eine austauschfähige Enzym-Substrat- d. h. Succinodehydrase-Bernsteinsäureverbindung vermuten, wodurch ebenfalls eine „leichtere" Bernsteinsäure und daraus eine entsprechend „leichtere" Fumarsäure sich bilden würde. *R. Sonderhoff* und *H. Thomas*[1]) diskutieren diese Möglichkeit bei der von ihnen untersuchten Dehydrierung der Tri-deuterio-essigsäure zu Bernsteinsäure.

Aus den hier mitgeteilten Daten kann man jedoch schon die Tatsache entnehmen, dass bei einer symmetrischen Verteilung von der Formel D—Ċ—H die biologischen Dehydrierungsenzyme kein spezifisches Unterscheidungsvermögen gegenüber der C—H- und der C—D-Bindung zeigen.

[1]) Naturwiss. **24**, 570 (1936).

Curriculum vitae.

Ich, *Hans Wolfgang Schoenauer* von Basel, wurde am 23. Juli 1911 als Sohn des Hans Schoenauer, Lehrer, und seiner Gattin Martha, geb. Regenass, in Basel geboren.

Ich besuchte hier die Primarschule, das Untere und das Obere Humanistische Gymnasium und erwarb im Frühjahr 1930 das Maturitätszeugnis.

Darauf begann ich meine Chemiestudien an der Anstalt für anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Fr. Fichter und bestand am Ende des Sommersemesters 1933 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Vom Wintersemester 1933/34 bis Ende Sommersemester 1935 arbeitete ich bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe auf dem Gebiet der organischen Chemie und legte im Juli 1935 das Vorexamen in organischer Chemie ab. Anschliessend begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer die vorliegende Arbeit, die im September 1937 ihren Abschluss fand.

Im Wintersemester 1932/33 und im Sommersemester 1933 war ich bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter Assistent in den Vorlesungen über analytische Chemie und anorganische Experimentalchemie.

Meine Teilexamina in Botanik (Juni 1935), in Zoologie (Juli 1937) und in Experimentalphysik (Dezember 1937) bestand ich bei den Herren Professoren G. Senn, A. Portmann und A. Hagenbach.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, F. Bürki, H. Erlenmeyer, F. Fichter, P. Häberlin, A. Hagenbach, A. Ostrowski, A. Portmann, P. Ruggli, H. Rupe, O. Schüepp, G. Senn, O. Spiess, H. Veillon, W. Vischer und L. Zehnder.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen. Ganz besonders aber möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie Herrn Prof. Fr. Fichter für das mir stets bewiesene Wohlwollen und Vertrauen meinen herzlichsten Dank aussprechen.